

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.05.047>

УДК 53.087/088+53.08:681.3

О. М. Кордубан¹, <https://orcid.org/0000-0003-4401-0203>

М. М. Медведський², <https://orcid.org/0009-0003-1456-582X>

Д. О. Кордубан³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

²Головна астрономічна обсерваторія НАН України, Київ

³Pinterest, Inc., Сан-Франциско, США

E-mail: akord.igic@gmail.com

Новий метод визначення апаратної функції в рентгенівській фотоелектронній спектроскопії

Розроблено новий метод інструментального визначення апаратної функції в рентгенівській фотоелектронній спектроскопії (РФС). Вперше показано принципову можливість отримання апаратної функції спектрометра доповненням стандартних вихідних даних РФС додатковою інформацією у вигляді розподілів амплітуд одноелектронних імпульсів для кожної точки спектра. Метод не містить суб'єктивних критеріїв вибору параметрів спектра РФС, притаманних математичним методам деконволюції. Алгоритм методу ґрунтується на аналізі функції амплітудного розподілу імпульсів у кожній точці спектра за критерієм величини співвідношення сигнал/шум. Показано, що застосування методу дає змогу зменшити ширину лінії $\text{Cu}2p_{3/2}$ -рівня з 1,2 до 1,0 eV, зменшити внесок лоренціана та розділити особливість у максимумі спектра. Метод може бути застосовано для вирішення проблеми виділення сигналу з шуму, а також у тих областях спектроскопії, де використовується методика підрахунку одноелектронних імпульсів, зокрема в корпускулярній спектроскопії: електронній та іонній спектроскопії і маспектрометрії, в растровій електронній мікроскопії.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, енергоаналізатор, апаратна функція, роздільна здатність, амплітудний розподіл імпульсів.

Проблема виділення сигналу з шуму є однією з фундаментальних наукових проблем експериментальної фізики. Для її вирішення необхідно визначення апаратної функції приладу (АФ), яка є внеском у спектральні дані викривленої внаслідок неідеальності приладу інформації. З внеском АФ пов'язано зменшення роздільної здатності приладів, втрата тонкої структури спектральних ліній, погіршення якості та достовірності інформації. Точному

Цитування: Кордубан О.М., Медведський М.М., Кордубан Д.О. Новий метод визначення апаратної функції в рентгенівській фотоелектронній спектроскопії. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 5. С. 47—56. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.05.047>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

визначенню АФ математичними методами стає на заваді наявність невідомих (схованих) параметрів експерименту. В роботі запропоновано інструментальний метод визначення апаратної функції в рентгенівській фотоелектронній спектроскопії. Експериментальна апаратна функція при цьому містить всі параметри експерименту.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) є потужним сучасним аналітичним інструментом дослідження електронної будови речовини та її поверхні. Зокрема, методом РФС визначається хімічний стан поверхневих атомів сполук (ступінь окислення, ефективний заряд атомів, характер хімічного зв'язку з сусідніми атомами, хімічний склад поверхні). Зростання складності об'єктів та екстремальні умови їх дослідження (обмежений час дослідження нестійких хімічних сполук, малі площі аналізу, гранично малий вміст легувальних елементів) потребують збільшення роздільної здатності електронних спектрометрів. На сьогодні це вирішується розробленням програмного забезпечення і рутинним поліпшенням роздільної здатності [1, 2] або оптимізацією методів видалення шуму [3–5].

Спроби відновлення експериментальних РФС спектрів з використанням математичного апарату деконволюції мають значні недоліки [6, 7]. Для ефективного вирішення завдання необхідно встановити АФ і відновити вихідний спектр. Задача зводиться до розв'язання інтегрального рівняння 1-го роду, ядром якого є АФ. Відсутність даних про сховані параметри експерименту перетворює відновлення сигналу значною мірою в некоректну задачу. При цьому суб'єктивний вибір критеріїв деконволюції є значним, що впливає на результати розв'язку.

Якщо врахувати, що АФ спектрометра залежить від багатьох параметрів, то автоматичне застосування конкретного математичного алгоритму відновлення даного спектра даного спектрометра до наявних спектрів інших приладів є неможливим.

Для вирішення завдання відновлення сигналу в таких умовах необхідним є отримання додаткового масиву спектральної інформації. Це можливо, якщо в стандартному вихідному сигналі РФС вимірювати не тільки кількість одноелектронних імпульсів у кожній точці спектра, а також їх амплітудний розподіл.

У статті вперше показано можливість інструментального визначення апаратної функції РФС спектрометра простим аналізом амплітудного розподілу імпульсів (АІ) у кожній точці спектра. В розробленому алгоритмі використовується фундаментальна характеристика будь-якого апаратного сигналу, а саме — значення величини співвідношення сигнал/шум (c/μ).

Рентгеноелектронний спектр $Cu2p_{3/2}$ -рівня (рис. 1, а) знято на електронному спектрометрі ЕС-2402 з напівсферичним енергоаналізатором. Для формування тонкої структури $Cu2p_{3/2}$ -лінії нееквівалентними внесками було використано внесок основної фази Cu та внесок поверхневої фази Cu_2O . Енергія зв'язку ($E_{зв}$) основного максимуму $Cu2p_{3/2}$ становить 933,0 еВ. Сигнал в області $E_{зв} = 924,6$ еВ сформований $Mg_{K\alpha 3}$ ($\Delta E = 8,4$ еВ, $I = 9,2$ %) [8]. Режим роботи: рентгенівське немонохроматичне джерело $E_{Mg_{K\alpha 1,2}} = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт, режим постійного пропускання аналізатора з $E_{ан} = 20$ еВ. Спектр знято з кроком 0,1 еВ в діапазоні $E_{зв} = 922 \div 942$ еВ, час накопичення одноелектронних імпульсів у точці — 500 мс, кількість точок — 200.

Електрони в режимі постійного пропускання мають в аналізаторі однакову енергію $E_{ан}$. Після підсилення вакуумним електронним помножувачем (ВЕР) на виході ВЕР з первинного електрона формується каскад вторинних електронів, який утворює одноелектронний

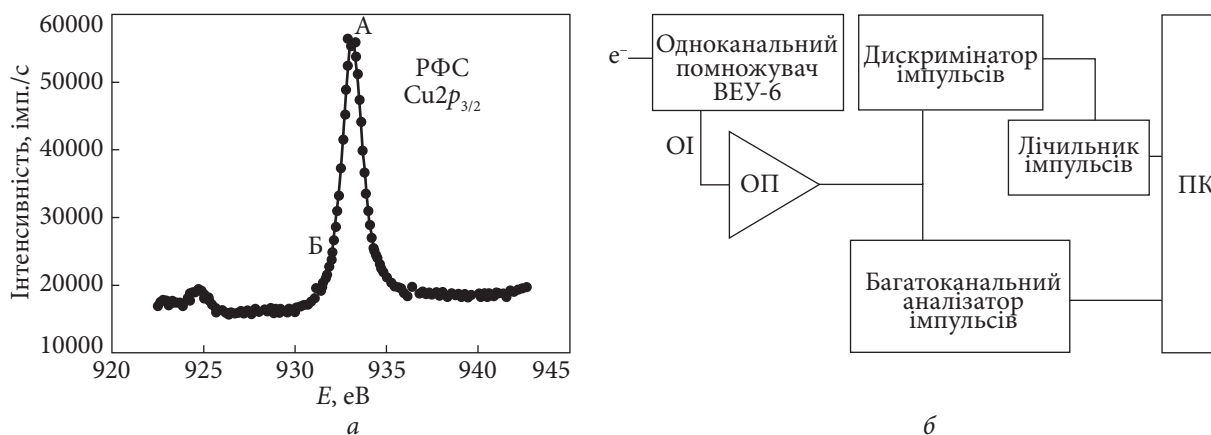


Рис.1. Вихідний РФС спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ -рівня; А, Б — контрольні точки (а); схема вимірювального тракту РФС-спектрометра з блоком багатоканального аналізатора імпульсів (б)

імпульс (ОІ). У стандартному методі підрахунку реєструється кожний ОІ. Спектр отримується покроковою зміною потенціалу розгортання по шкалі $E_{зв}$, значення інтенсивності в кожній i -точці спектра за час підрахунку відповідає кількості зареєстрованих ОІ.

У дослідженні змінено класичну схему вимірювального тракту РФС спектрометра (див. рис. 1, б). Стандартний тракт вимірювання з лічильником кількості одноелектронних імпульсів було доповнено синхронізованим 32-канальним аналізатором амплітуди цих імпульсів. У результаті разом з масивом даних для кожної i -точці спектра “кількість імпульсів / $(E_{зв})_i$ ” формується додатковий масив даних “амплітудний розподіл імпульсів / $(E_{зв})_i$ ”. Через малу тривалість ОІ (~ 7 нс) смуга пропускання аналізатора імпульсів становила 200 МГц.

Таким чином, під час формування спектра визначається не тільки кількість імпульсів в i -точці спектра, а також амплітудний розподіл імпульсів (API_k) _{i} в цій точці по каналах $k = 32$. Це дає можливість розкласти вихідний спектр на 32 одноканальні спектри. Враховуючи, що всі електрони в аналізаторі в режимі постійного пропускання є монохроматичними і рухаються по незмінних траєкторіях, одноканальні спектри повинні бути ідентичними. Але внаслідок аберацій деякі з них відрізняються ступенем викривлення і мають збільшену ширину або зсув по шкалі енергії.

На першому етапі корекції експериментального спектра аналізуються значення $E_{зв}$ ліній та їх повної ширини на половині висоти (ПШПВ) для всіх 32-х одноканальних спектрів.

У режимі постійного пропускання спектри окремих каналів повинні бути однаковими. Неідеальність аналізатора виявляється у викривленні частини одноканальних спектрів і обумовлена, зокрема, порушенням фокусування електронів на вхідній і вихідній щілинах внаслідок різних типів аберацій.

На рис. 2, а зображено сумарний спектр каналів 18—22 з високими значеннями співвідношення сигнал/шум, на рис. 2, б — одноканальний спектр, сформований каналом 18, який має найбільше значення співвідношення сигнал/шум.

Одноканальні спектри, які внаслідок різних типів аберацій мають збільшені значення ПШПВ лінії або зсув $E_{зв}$ максимуму, формують внесок, який співвідноситься з викривленням вихідного спектра. На рис. 2, в, г показано спектри такого типу, сформовані каналами 9 і 26—32 відповідно.

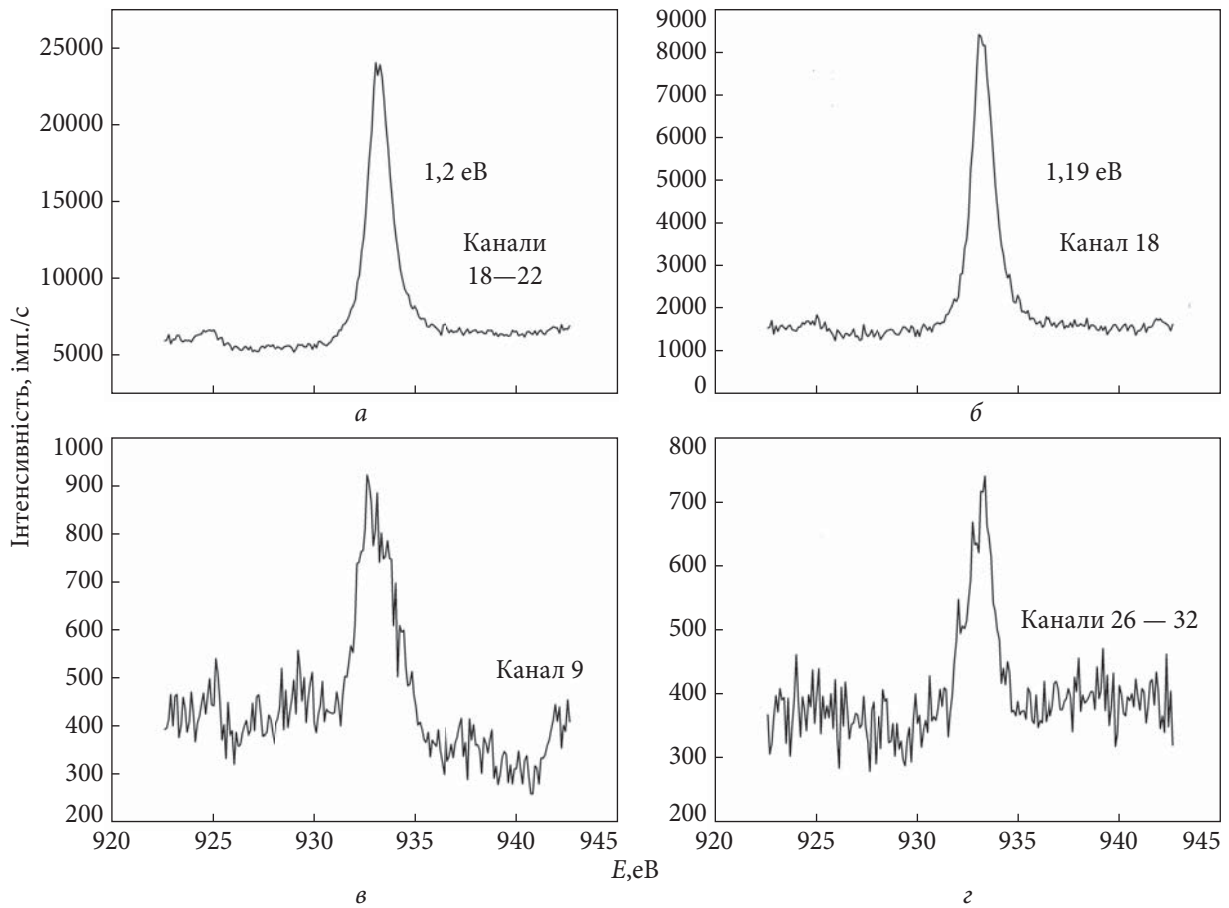


Рис. 2. РФС-спектри $\text{Cu}2p_{3/2}$ -рівня, сформовані каналами: а — 18—22; б — 18; в — 9; г — 26—32

Розділення вихідного експериментального спектра на N одноканальних спектрів і аналіз значень їх $E_{зв}$ та ПШПВ дає можливість виділити ті одноканальні спектри, які містять викривлення, для їх подальшого відновлення або видалення. Отже, на першому етапі корекції спектральних даних є можливість зменшення внеску в спектр різних типів аберацій енергоаналізатора.

На другому етапі відбувається часткова корекція внесків шуму в спектр. Відносний внесок шуму в спектрах зростає зі зменшенням інтенсивності сигналу, що спричиняє розширення лінії з наближенням точок до рівня шуму і появу внеску лоренціана. В результаті гауссів розподіл електронної густини внутрішнього рівня в атомі після реєстрації енергоаналізатором відображається на спектрі як згортка гауссіана та лоренціана. Це призводить до погіршення роздільної здатності приладу, збільшення ПШПВ, розмивання особливостей лінії і втрати частини спектральної інформації.

Основою алгоритму другого етапу корекції є видалення частини внеску шуму з $(API)_i$ кожної точки спектра з використанням еталонного $(API)_{\max}$, в якому співвідношення сигнал/шум є найбільшим.

Якщо з використанням процедури нормування порівняти форму нормованого $(API)_{\max \text{ норм}}_i$ з формою відповідних $(API)_p$, то це дасть можливість визначити відносний

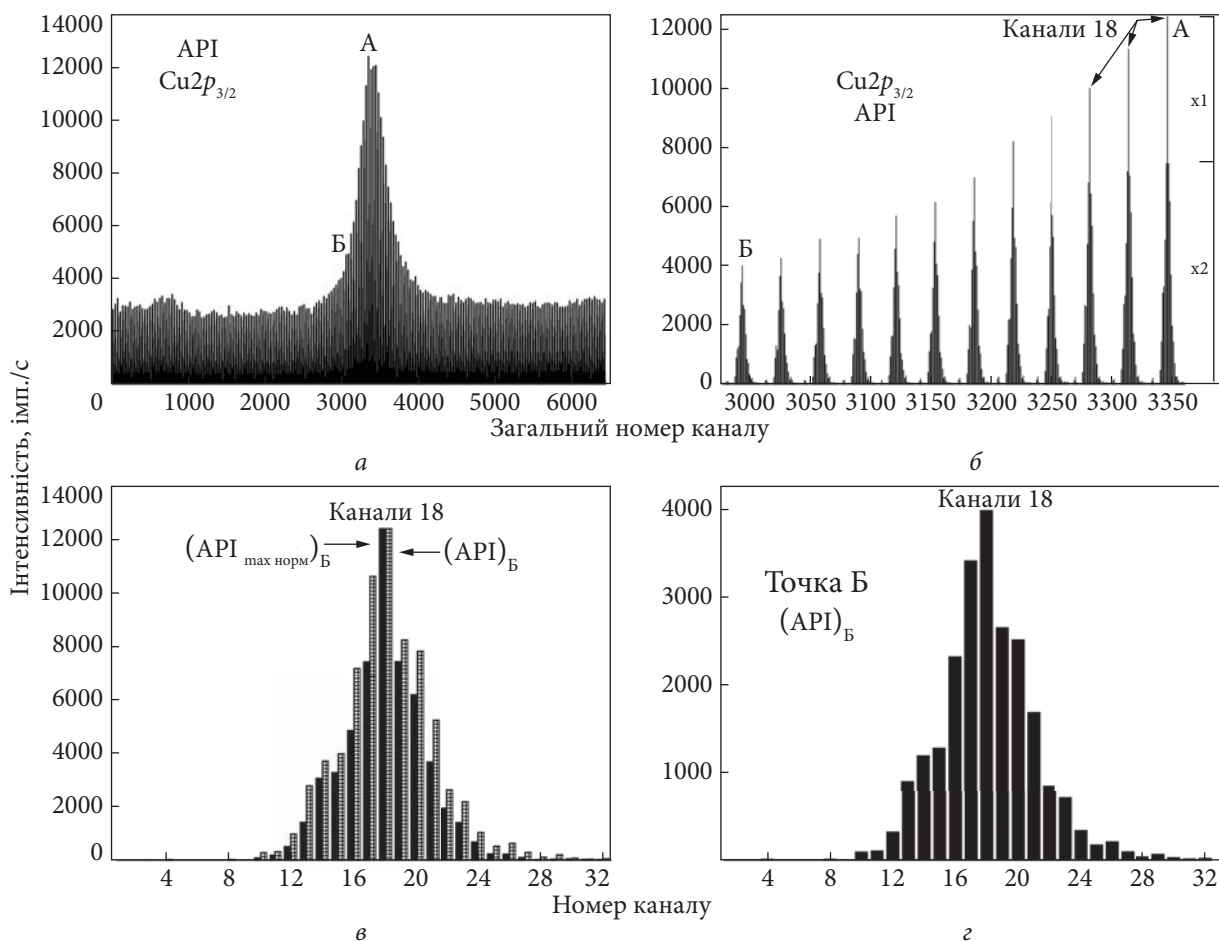


Рис. 3. Cu_{2p_{3/2}}-спектр, сформований з API (а); фрагмент Cu_{2p_{3/2}}-спектра з API в діапазоні контрольних точок А—Б (б); різниця між (API)_{max норм} та (API)_Б (в); (API)_Б (з)

внесок інтегральної інтенсивності, який відповідає внеску імпульсів шуму ($\Delta I_{ш}$)_{*i*} в (API)_{*i*} кожної точки.

На рис. 3, а кожна точку експериментального спектра зображено у вигляді функції розподілу амплітуд імпульсів у цій точці. На рис. 3, б показано фрагмент такого спектра в діапазоні контрольних точок А—Б. Видно, що в максимумі А інтенсивність каналу 18 на величину (x1) перевищує інтенсивність (x2) усіх інших каналів. Відношення $H = (x1 + x2) / x2$ у точці А становить 1,7, а в точці Б — 1,1 (див. рис. 3, б). Наявна кореляція між класичним зменшенням співвідношення сигнал/шум і зменшенням співвідношення H в напрямку А → Б. Таким чином, канали 18 в усіх (API)_{*i*} виконують роль “сигналу” і можуть бути використані як калібрувальні в процесі нормування (API)_{max} за (API)_{*i*}.

Згідно з центральною граничною теоремою (CLT), сума незалежних однаково розподілених випадкових величин буде мати розподіл, близький до нормального. Випадкові величини, якими є амплітуди одноелектронних імпульсів на виході аналізатора, відповідають граничним умовам незалежності та спорідненості за розподілом. На рис. 3, в, з видно, що амплітудні розподіли в точках спектра мають форму, близьку до гауссіана.

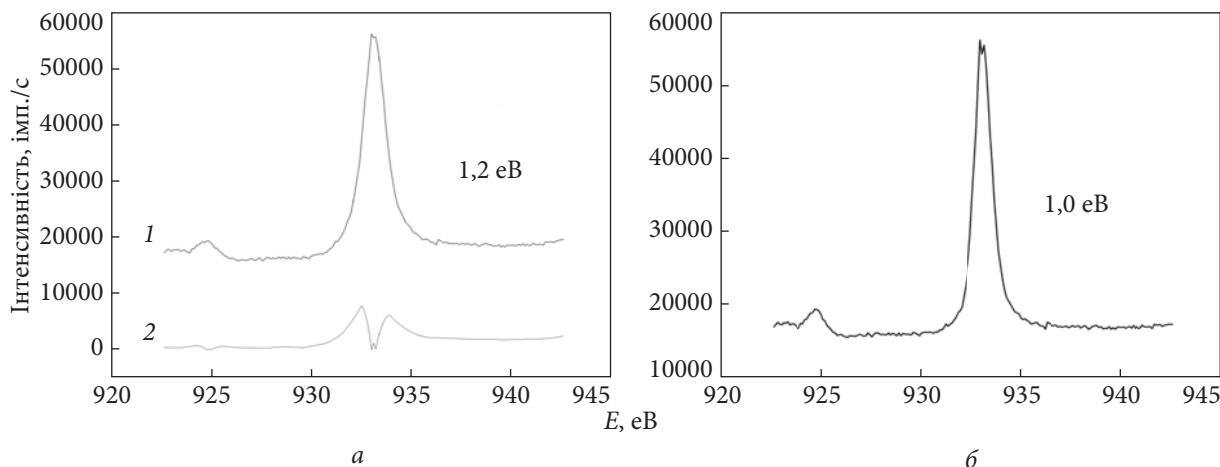


Рис. 4. Вихідний спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ -рівня (а, 1), експериментальна апаратна функція (а, 2) і відновлений спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ -рівня (б)

На рис. 3, в показано різницю між еталонним $(\text{API}_{\text{max норм}})_B$ та $(\text{API})_B$, нормованими за каналами 18. Надлишок інтегральної інтенсивності $(\text{API})_i$, яка за результатами порівняння перевищує інтегральну інтенсивність $(\text{API}_{\text{max норм}})_i$, відображає відносний внесок шуму у точку Б $(\Delta I_{\text{ш}})_B$ (див. рис. 3, в). Оскільки процес розподілу амплітуд імпульсів є однаковим, функція розподілу в точці Б (див. рис. 3, в, $(\text{API})_B$) фактично є минулим етапом формування функції розподілу в точці А (див. рис. 3, в, $(\text{API})_{\text{max}}$). Тому наявність зразкового розподілу $(\text{API})_{\text{max}}$ дає можливість, внаслідок спорідненості процесів формування всіх $(\text{API})_i$, використання нормованого $(\text{API}_{\text{max норм}})_i$ як еталону для порівняння з $(\text{API})_i$.

Загалом алгоритм корекції внеску шуму в $(\text{API})_i$ полягає в нормуванні $(\text{API})_{\text{max}}$ за всіма $(\text{API})_i$ спектра з використанням відповідних каналів 18 і отриманні між $(\text{API})_i$ та нормованими $(\text{API}_{\text{max норм}})_i$ різниці інтегральних інтенсивностей $(\Delta I_{\text{ш}})_i$, які відповідають внескам імпульсів шуму в $(\text{API})_i$. Це дає можливість визначити залежність $(\Delta I_{\text{ш}})_i$ від $(E_{\text{зв}})_i$, яка є відносною АФ, отриманою експериментально.

Після врахування з вихідного експериментального спектра (рис. 4, а, 1) АФ (рис. 4, а, 2) можна отримати відновлений спектр (рис. 4, б), в якому внесок лоренціана, обумовлений шумом, зменшується і, відповідно, співвідношення гауссіан/лоренціан (G/L) зростає.

Експериментальна АФ (див. рис. 4, а, 2) відображає внески імпульсів шуму $(\Delta I_{\text{ш}})_i$ в $(\text{API})_i$ відносно еталонних $(\text{API}_{\text{max норм}})_i$ (див. рис. 3, в). Особливістю експериментальної АФ є те, що це АФ для даного конкретного спектра і на відміну від синтетичної АФ містить в собі всі наявні і математично не представлені в апараті деконволюції параметри експерименту (заданий рівень дискримінації імпульсів, стан помножувача і відповідна зміна фону).

Застосування алгоритму корекції шуму дало можливість зменшити ширину експериментальної $\text{Cu}2p_{3/2}$ -лінії з ПШПВ 1,2 до 1,0 еВ та збільшити внесок гауссіана в співвідношенні G/L і, як наслідок, розділити особливість у максимумі спектра. Згідно з [9], величина ПШПВ $\text{Cu}2p_{3/2}$ -лінії, отриманої на спектрометрі значно вищого класу S-Probe, при $E_{\text{ан}} = 25$ еВ для немонохроматичного джерела становить 1,01 еВ.

Для застосування методу немає потреби в налаштуваннях, відновлений спектр отримується автоматично разом з вихідним спектром.

Експериментально показано, що механізмом появи внеску лоренціана в спектрах є поступове збільшення внеску імпульсів шуму в $(API)_i$ точок з їх наближенням до шуму. Видалення внеску шуму змінює співвідношення G/L з 50 : 50 на 70 : 30 (див. рис. 4, а, 1, б).

Слід зазначити що, наприклад, у методі деконволюції, який використовується для відновлення спектрів РФС, процедура розгортки з метою видалення лоренціана застосовується до вихідної лінії спектра, яка є згортокою гауссіана з лоренціаном. При цьому параметри механізму спотворення цієї лінії невідомі. Тому спроба повернутися до вихідної лінії є спробою повернутися від хаосу до порядку. Фундаментальна заборона такої процедури виявляється в неможливості точно врахувати всі необхідні параметри розгортки. Це справедливо для всіх математичних методів у разі відновлення стандартних спектрів РФС через обмеженість вхідних даних, які містять інформацію лише про форму обвідної лінії спектра.

У новому методі отримується додатковий масив інформації у вигляді API_i кожної точки спектра, відомим є механізм появи лоренціана в спектрі — це зростання внеску шуму в API_i точок з їх наближенням до лінії фону і відповідним зменшенням значення сигнал/шум. Процедура видалення внеску лоренціана зі спектра зводиться до простого видалення внеску шуму з API_i кожної точки за їх порівнянням з еталонним API .

Математичні методи залишаються актуальними в разі одночасного застосування з інструментальним методом. По-перше, це дає змогу отримати більш точний алгоритм видалення шуму, тому що виникає можливість згортки з експериментальною АФ, яка містить усі невідомі для розрахунку параметри експерименту. По-друге, якщо врахувати немонохроматичність $Mg_{K\alpha 1,2}$ джерела, то гауссіан, сформований API_i , є згортокою двох гауссіанів від фотонів збудження $Mg_{K\alpha 1}$ та $Mg_{K\alpha 2}$, відстань між якими ΔE і співвідношення внесків яких відомі. Застосування процедури деконволюції безпосередньо до гауссіана API_i уможлиблює корекцію спектра РФС на немонохроматичність джерела збудження і може бути альтернативою використанню монохроматорів.

За допомогою розробленого методу вирішується ще одна проблема РФС, якою є не тривіальність процедури встановлення рівня дискримінації, або амплітудної смуги пропускання імпульсів у системі реєстрації. Класичним є визначення оптимального рівня дискримінації імпульсів за максимумом сигналу. Новим методом можна більш точно визначити оптимальний рівень дискримінації одноелектронних імпульсів за формою $(API)_{max}$, яка повинна бути наближена до гауссіана з максимально можливим значенням “сигнал/шум” відносно інших API . Більше того, з’являється можливість відмовитися від інструментальної реалізації цієї процедури. Адже встановлення нижнього і верхнього рівня дискримінації забороняє не тільки реєстрацію малих і великих амплітуд ОІ, які можуть бути внесками шуму, а й призводить до видалення частини сигналу. Наявність алгоритму програмного видалення шуму дає змогу зберегти всі ОІ, які відповідають сигналу, тобто збільшити інтенсивність лінії.

Новий інструментальний метод визначення апаратної функції дає можливість автоматичного визначення АФ спектрометрів.

Застосування методу:

◆ зменшено ширину експериментальної $Cu2p_{3/2}$ -лінії з 1,2 до 1,0 еВ та збільшено внесок гауссіана в співвідношенні G/L з 50 : 50 до 70 : 30;

- ◆ розділено внески в спектр від Cu та Cu_2O — особливість з ΔE 0,2 eВ у максимумі лінії відновленого спектра;
- ◆ можливість корекції відносного внеску шуму в точках спектральної лінії;
- ◆ можливість корекції внеску викривлень, пов'язаних з аберациями аналізатора;
- ◆ можливість визначення оптимального рівня дискримінації одноелектронних імпульсів;
- ◆ з одночасним застосуванням інструментального та математичних методів відновлення спектрів можлива корекція спектрів РФС на немонохроматичність джерела, що може бути альтернативою використанню монохроматорів.

Запропонований метод дає змогу ефективно збільшувати роздільну здатність РФС/ XPS спектрометрів.

Відповідне обладнання та програмне забезпечення інтегровано у вітчизняну систему управління рентгенівським фотоелектронним спектрометром ЕС-24УМ2 Центру колективного користування науковими приладами “Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС / ЕСХА)” Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Таким чином, вперше показано принципову можливість інструментального визначення апаратної функції спектрометра з використанням інформації, яка міститься в стандартних вихідних даних РФС і може бути отримана у вигляді функцій розподілу амплітуд одноелектронних імпульсів, з яких формується спектр.

Новий метод інструментального визначення апаратної функції може бути застосовано в тих областях спектроскопії, де використовується методика підрахунку одноелектронних імпульсів, а також в корпускулярній спектроскопії: електронній та іонній спектроскопії і масспектрометрії, в растровій електронній мікроскопії, і загалом під час критичного аналізу проблеми виділення сигналу з шуму.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Gloter A., Douiri A., Tencé M., Colliex C. Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy*. 2003. **96**, Iss. 3—4. P. 385—400. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00103-7)
2. Powell C.J. Growth of surface analysis and the development of databases and modeling software for auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Microscopy Today*. 2016. **24**, Iss. 2. P. 16—23. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000080>
3. Chevalier R.B., Dwyer J.R. An open source, iterative dual-tree wavelet background subtraction method extended from automated diffraction pattern analysis to optical spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2019. **73**, Iss. 12. P. 1370—1379. <https://doi.org/10.1177/0003702819871330>
4. Matsumura T., Nagamura N., Akaho S., Nagata K., Ando Y. High-throughput XPS spectrum modeling with autonomous background subtraction for $3d_{5/2}$ peak mapping of SnS. *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods*. 2023. **3**, Iss. 1. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2159753>
5. Hajati S., Tougaard S., Walton J., Fairley N. Noise reduction procedures applied to XPS imaging of depth distribution of atoms on the nanoscale. *Surf. Sci.* 2008. **602**, Iss. 18. P. 3064—3070. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.005>
6. Wells J.W., Birkinshaw K. A matrix approach to resolution enhancement of XPS spectra by a modified maximum entropy method. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2006. **152**, Iss. 1—2. P. 37—43. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.03.003>

7. Vasquez R.P., Klein J.D., Barton J.J., Grunthner F.J. Application of maximum-entropy spectral estimation to deconvolution of XPS data. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1981. 23, № 1. P. 63–81. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(81\)85037-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(81)85037-2)
8. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy: Briggs D., Seach M.P. (Eds.). Chichester; New York: John Wiley & Sons Ltd., 1983. 533 p. <https://doi.org/10.1002/sia.740060611>
9. Crist B.V. Handbook of monochromatic XPS spectra. Mountain View: XPS International, 1999. 43 p.

Надійшло до редакції 09.03.2023

REFERENCES

1. Gloter, A., Douiri, A., Tencé, M. & Colliex, C. (2003). Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy*, 96, Iss. 3-4, , pp. 385-400. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00103-7)
2. Powell, C. J. (2016). Growth of surface analysis and the development of databases and modeling software for auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Microscopy Today*, 24, Iss. 2, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000080>
3. Chevalier, R. B. & Dwyer, J. R. (2019). An open source, iterative dual-tree wavelet background subtraction method extended from automated diffraction pattern analysis to optical spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 73, Iss. 12, pp. 1370-1379. <https://doi.org/10.1177/0003702819871330>
4. Matsumura, T., Nagamura, N., Akaho, S., Nagata, K. & Ando, Y. (2023). High-throughput XPS spectrum modeling with autonomous background subtraction for $3d_{5/2}$ peak mapping of SnS. *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods*, 3, Iss.1. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2159753>
5. Hajati, S., Tougaard, S., Walton, J. & Fairley, N. (2008). Noise reduction procedures applied to XPS imaging of depth distribution of atoms on the nanoscale. *Surf. Sci.*, 602, Iss. 18, pp.3064-3070. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.005>
6. Wells, J. W. & Birkinshaw, K. (2006). A matrix approach to resolution enhancement of XPS spectra by a modified maximum entropy method. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 152, Iss. 1-2, pp. 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.03.003>
7. Vasquez, R.P., Klein, J.D., Barton, J.J. & Grunthner, F.J. (1981). Application of maximum-entropy spectral estimation to deconvolution of XPS data. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 23, No. 1, pp. 63-81. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(81\)85037-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(81)85037-2)
8. Briggs, D. & Seach, M. P. (Eds.). (1983). Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Chichester; New York: John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/sia.740060611>
9. Crist, B. V. (1999). Handbook of monochromatic XPS spectra. Mountain View: XPS International.

Received 09.03.2023

O. M. Korduban¹, <https://orcid.org/0000-0003-4401-0203>

M. M. Medvedskij², <https://orcid.org/0009-0003-1456-582X>

D. O. Korduban³

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

²Main astronomical observatory of the NAS of Ukraine, Kyiv

³Pinterest, Inc., San Francisco, USA

E-mail: akord.igic@gmail.com

A NEW METHOD OF DETERMINING THE HARDWARE FUNCTION IN X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

A new method for instrumentally determining the hardware function in X-ray photoelectron spectroscopy has been developed. This study demonstrates, for the first time, the feasibility of obtaining the hardware function of the spectrometer by supplementing the standard XPS output data with additional information in the form of amplitude distributions of single-electron pulses for each point of the spectrum. The method eliminates the need for subjective criteria in selecting parameters of the XPS spectrum, as encountered in the deconvolution method, for example. The algorithm of the method is based on the analysis of the amplitude distribution function of pulses at each spectrum point using the signal-to-noise ratio criterion. It is shown that the application of this method enables a reduction in the line width of the $\text{Cu}2p_{3/2}$ level from 1.2 eV to 1.0 eV, reduces the Lorentzian contribution, and allows for separation of the feature at the spectrum maximum. This method can be applied to address the challenge of signal selection from noise, as well as in various areas of spectroscopy where the counting of single-electron pulses is utilized, particularly in corpuscular spectroscopy, such as electron and ion spectroscopy, mass spectrometry, and raster electron microscopy.

Keywords: *X-ray photoelectron spectroscopy, energy analyzer, hardware function, resolution, amplitude distribution of pulses.*